

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. Ульянова - Ленина

на правах рукописи

АРХИПОВ РУСЛАН ВИКТОРОВИЧ

**САМОДИФФУЗИЯ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ
ПРИ НАЛИЧИИ ПОТОКА ДИФфуЗАНТА**

01.04.07. – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань 2007

Работа выполнена на кафедре молекулярной физики Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова – Ленина

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор Скирда Владимир Дмитриевич
Официальные оппоненты	доктор физико-математических наук профессор Севрюгин Вячеслав Анатольевич
	доктор физико-математических наук, профессор Двояшкин Нариман Камилович
Ведущая организация:	Институт проблем химической физики, РАН, Черноголовка

Защита состоится « **1** » **ноября** 2007 г. в « **14** » часов « **30** » минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова – Ленина по адресу (420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан « **29** » **сентября** 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор

М.В. Еремин



Общая характеристика работы

Введение. Актуальность проблемы. Многие из актуальных проблем георазведки, добычи углеводородного сырья, экологии связаны с необходимостью получения максимально подробной и корректной информации о свойствах природных пористых систем, в том числе, песчаников, нефтеносных пластов, кернов и т.д. Важными оказываются такие характеристики пористого пространства, как пористость, размер пор, размер частиц самой пористой среды, проницаемость, извилистость и т.д.

Среди методов ЯМР, привлекаемых для исследования характеристик пористых сред - метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (**ЯМР с ИГМП**) обладает наибольшей информативностью при изучении подобного сорта объектов. Импульсные методы ЯМР, позволяют получать данные о структуре пористого пространства, о состоянии и свойствах молекул жидкости внутри пор. В то же время, при исследовании трансляционной подвижности молекул жидкости в пористой среде, зачастую, возникают трудности интерпретации экспериментальных данных из-за возникновения в пористой среде внутренних градиентов магнитного поля, которые при больших значениях постоянного магнитного поля могут быть сопоставимы или даже больше значений импульсных градиентов, применяемых в методике ЯМР.

Цель работы: установление наиболее характерных закономерностей, вызванных особенностями структуры пористой среды, наличием потока жидкости сквозь пористую среду, а также внутренними градиентами магнитного поля, на примере исследования методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля трансляционной подвижности жидкостей в ряде модельных и природных пористых систем.

Научная новизна

1. Методом ЯМР с ИГМП при наличии в пористой среде ламинарного потока жидкости проведены исследования трансляционной подвижности молекул как на модельных объектах (с узким распределением частиц по размерам), так и на природных песчаниках (с разным распределением частиц по размерам). На основе проведенных экспериментов показано, что, так называемый, метод потоковой дифракции применим для модельных систем (стеклянные шарики), но для реальных пористых системах (песчаники) данный метод следует отнести к разряду малоэффективных. Установлено, что для повышения информативности дифракционной картины имеет смысл эксперименты проводить при условиях, обеспечивающих возможность усреднения внутренних градиентов магнитного поля и дисперсии локальных скоростей за счет самодиффузии молекул.

2. На основе анализа экспериментальных результатов, полученных для песчаников при разных скоростях потока жидкости продемонстрирована принципиальная возможность регистрации и определения относительной доли "застойных" зон. При этом важным является учет зависимости от скорости потока и времени диффузии начальной амплитуды эхо, связанной с влиянием внутренних градиентов магнитного поля. Показана возможность исследования молекулярного обмена между молекулами диффузанта в "застойных" зонах и молекулами, вовлеченными в поток.

3. На примере исследования модельных пористых систем, состоящих из цилиндрических и сферических частиц, впервые экспериментально подтверждена

гипотеза Сонга [1,2] о том, что профиль магнитного поля в пористых средах с разным размером, но одинаковой геометрией частиц, подобен. Впервые предложено исследования внутренних градиентов магнитного поля проводить по анализу зависимости усредненного эффективного значения градиента $\langle G_{\text{int}} \rangle$ от времени диффузии t_d (или от величины среднеквадратичного смещения молекул $\langle r^2 \rangle$). На основе полученных результатов получено общее выражение для зависимости среднего внутреннего градиента магнитного поля $\langle G_{\text{int}} \rangle$ от величины среднеквадратичного смещения молекул $\langle r^2 \rangle$. Показано, что параметры, входящие в предложенное выражение, чувствительны к геометрии пористого пространства.

- **Практическое значение работы.**

1. Разработана методика сравнительного анализа диффузионных затуханий, полученных для условий покоящейся жидкости и в условиях фильтрации (потока жидкости через пористую среду). Предложенная методика позволяет определить долю «застойных» зон, а так же провести оценку характерного времени обмена между молекулами диффузанта в застойных зонах и молекулами, вовлеченными в поток. Эта информация может быть использована, в частности, для получения информации о пространственных размерах «застойных» зон и степени их изолированности от областей фильтрации.

2. Полученное на основе анализа данных для модельных пористых сред выражение для зависимости среднего (эффективного) внутреннего градиента магнитного поля от величины среднеквадратичного смещения молекул может быть использовано при анализе других, в том числе природных, пористых систем. Практически важным является и то обстоятельство, что параметры, входящие в это выражение, оказались чувствительными к геометрии пористого пространства.

- **На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.**

- **Апробация работы.** Результаты работы были представлены на 5-ой, 10-ой и 12-ой Всероссийских конференциях “Структура и динамика молекулярных систем” (Йошкар-Ола -Казань- Москва, 1998, 2003, 2005); IV Научно-практической конференции молодых ученых и специалистов республики Татарстан (Казань, 2001); 6th Internal conference on magnetic resonance in porous media (Ulm, Germany, 2002); Юбилейной научной конференции физического факультета (Казань, 2004); Internal Symposium and Summer School in Saint Petersburg “Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter (Санкт Петербург, 2005); ежегодных итоговых научных конференциях Казанского государственного университета.

- **Публикация.** По результатам диссертации опубликовано: 2 статьи в центральной печати, 6 статей в сборниках статей отечественных и зарубежных конференций, одна статья в межвузовском сборнике, 6 тезисов на всероссийских и зарубежных конференциях.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения и пяти глав, включая литературный обзор. Работа изложена на 160 страницах, содержит 72 рисунка и 9 таблиц. Список цитированной литературы содержит 83 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, а также научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору публикаций, посвященных исследованию характеристик пористых сред методом ЯМР с ИГМП, в том числе и при наличии в системе ламинарного потока диффузанта. Рассмотрены публикации по исследованию «застойных» зон в пористой среде (области порового пространства, где в силу ряда причин жидкость не вовлекается в поток) при наличии ламинарного потока диффузанта. Проведен обзор работ по изучению эффектов внутреннего градиента магнитного поля, проявляющихся при проведении экспериментов методом ЯМР с ИГМП.

Во второй главе рассмотрены основы явления ЯМР, методов ЯМР-релаксометрии и диффузометрии, приводятся характеристики использованных в работе ЯМР - спектрометров. Приводятся также характеристики исследованных объектов и методики приготовления образцов.

Объекты исследований. Для проведения экспериментов при наличии в системе ламинарного потока были исследованы природный откалиброванный (университет г. Лейпцига, Германия) песчаник Фонтенбло с размерами частиц 120 - 180 мкм, 180 - 250 мкм, 250 - 400 мкм, 355 - 500 мкм, 500 - 710 мкм и 120 - 710 мкм (пористость образцов составляла 37%) и стеклянные сферы с размером частиц 74 - 88 мкм с пористостью 38%.

Так же были исследованы природные керны, предоставленные компанией Шлюмберже (Schlumberger Research & Development Inc.). Главная особенность этих образцов состояла в анизотропии характеристик проницаемости. Так, для природного керна GR201 анизотропия свойств пористой среды была задана в сопроводительных характеристиках объекта различием в значениях проницаемости вдоль пласта 50 мД и поперек пласта 5 мД. Для природного керна NAV221 - 90 и 10 мД, соответственно. При этом значения пористости характеризовались величинами 16% для керна GR201 и 17% NAV221.

Основные характеристики пористых объектов, использованных при исследовании внутренних градиентов магнитного поля, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов

А) Характеристики стеклянных сфер (MHG Strahlanlagen, Германия)				
Номер образца, n	Сферы с распределением частиц по размерам, мкм	Средний размер $\langle R \rangle_n$, мкм	$\chi, \text{м}^3/\text{кг}$	$\Delta\chi, \text{м}^3/\text{кг}$
1	100-200	150	$(0,15 \pm 0,003) 10^{-9}$	$(1,01 \pm 0,02) 10^{-9}$
2	200-300	250	$(0,21 \pm 0,01) 10^{-9}$	$(1,07 \pm 0,053) 10^{-9}$
3	300-400	350	$(0,38 \pm 0,027) 10^{-9}$	$(1,24 \pm 0,087) 10^{-9}$
4	425-850	637	$(0,16 \pm 0,003) 10^{-9}$	$(1,02 \pm 0,02) 10^{-9}$

В) Характеристики стеклянных цилиндров				
	Цилиндры с распределением диаметров, мкм	Средний размер $\langle R \rangle_n$, мкм	$\chi, \text{м}^3/\text{кг}$	$\Delta\chi, \text{м}^3/\text{кг}$
1	95-210	152	$(0,21 \pm 0,01) 10^{-9}$	$(1,07 \pm 0,053) 10^{-9}$
2	210-300	255	$(0,19 \pm 0,006) 10^{-9}$	$(1,05 \pm 0,03) 10^{-9}$

Значения удельной магнитной восприимчивости (χ) стеклянных сфер и цилиндров были измерены методом Гуи (табл.1). В последней колонке табл. 1 представлена разница удельных магнитных восприимчивостей ($\Delta\chi$, $\text{м}^3/\text{кг}$) материала стеклянных сфер (цилиндров) и гексана. Удельная магнитная восприимчивость н-гексана $\chi = -0,86 \pm 0,026 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ была также получена с помощью метода Гуи.

Исследования самодиффузии диффузанта в пористых средах проводились методом *стимулированного спинового эха* с ИГМП. Коэффициенты самодиффузии молекул н-гексана/воды определялись из анализа кривых диффузионных затуханий (ДЗ) [3]:

$$A(2\tau, \tau_1, g) / A(2\tau, \tau_1, 0) \equiv A(\gamma^2, g^2, \delta^2, t_d) / A(0) = \sum_i p_i' \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_i t_d), \quad (1)$$

где $p_i' = p_i \exp(-2\tau / T_{2i} - \tau_1 / T_{1i}) / \sum_i p_i \exp(-2\tau / T_{2i} - \tau_1 / T_{1i})$ и p_i – кажущаяся и истинная населенность i -ой компоненты системы; τ, τ_1 – интервалы времени, соответственно, между первым и вторым, и вторым и третьим 90° РЧ импульсами; γ – гиромагнитное отношение резонирующих ядер; δ, g – длительность и амплитуда ИГМП, соответственно; $A(0) = A(2\tau, \tau_1, 0)$ – амплитуда сигнала стимулированного спинового эха при $g = 0$; $t_d = \Delta - \delta/3$ – время диффузии; Δ – время между импульсами градиента магнитного поля; D_i, T_{1i}, T_{2i} – значения КСД, а также времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации компонент молекулярной системы.

Для измерений времен T_2 использовалась импульсная последовательность Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ): $90_x^\circ(-\tau - 180_y^\circ)_n$.

Для исследований в режиме фильтрации пористый образец (стеклянные сферы, песчанка) помещался в стеклянную ампулу, позволяющую (рис.1) обеспечить поток диффузанта в аксиальном направлении. Для исключения эффектов перемешивания частиц в образце и вымывания частиц пористой среды из ампулы за счет потока, образец уплотнялся сверху и снизу пробками из минеральной ваты. Среднюю локальную скорость потока жидкости в порах определяли исходя из объема протекшей сквозь пористую среду жидкости V за время t через поперечное сечение образца диаметром d : $v = V / \frac{\pi d^2 \phi^{2/3} t}{4}$, где ϕ – пористость образца и v – соответственно скорость потока.

Все исследования проводились при температуре $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ на ЯМР аппаратуре, разработанной и изготовленной на кафедре молекулярной физики КГУ:

1) ЯМР-диффузомер с протонной частотой резонанса 64 МГц и максимальной амплитудой ИГМП $g_{\text{max}} = 30$ Тл/м;

2) ЯМР-диффузомер с частотой резонанса 300 МГц и $g_{\text{max}} = 15$ Тл/м;

3) ЯМР-релаксометр с частотой резонанса 19 МГц.

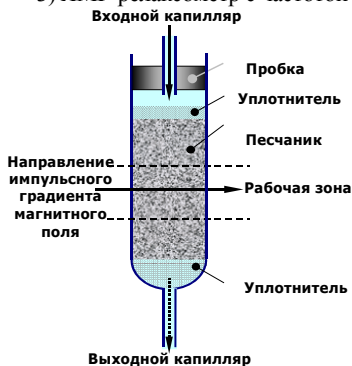


Рис.1. Схематичный вид ампулы с образцом

88 мкм при наличии ламинарного потока ($Re < 1$) флюида был проведен эксперимент по наблюдению эффектов потоковой дифракции [4-7].

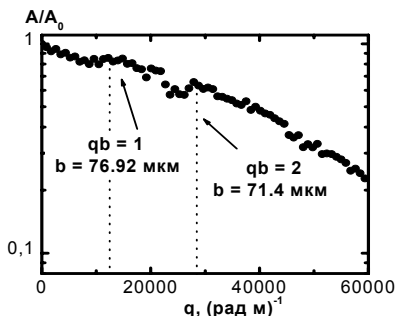


Рис.2. ДЗ для воды в стеклянных сферах при наличии потока. Градиент магнитного поля совпадает с направлением потока.

совпадает с направлением потока:

$$qb = m, \quad (2)$$

где m - целое число (соответственно, первый максимум при $m = 1$, второй при $m = 2$ и т.д.), q - аналог волнового вектора, b - средний размер частиц. Диаметры частиц, вычисленные по (2), хорошо согласуются с реальными размерами стеклянных сфер (табл.2).

В третьей главе рассмотрены результаты экспериментального исследования пористых систем в отсутствие и при наличии потока флюида. Продемонстрировано, что наблюдение потоковых биений на кривой ДЗ может зависеть от методики проведения эксперимента. Проведены эксперименты по определению застойных зон в пористой среде в режиме фильтрации.

На примере узкофракционированных стеклянных сфер с распределением частиц по размерам 74 – 88 мкм при наличии ламинарного потока ($Re < 1$) флюида был проведен эксперимент по наблюдению эффектов потоковой дифракции [4-7].

На рис.2 показано характерное ДЗ, полученное для модельной пористой среды, состоящей из стеклянных сфер с узким распределением частиц по размерам 74 - 88 мкм при наличии в системе ламинарного потока диффузанта ($V = 3$ мм/с). В качестве диффузанта использовалась дегазированная вода. Как видно, форма ДЗ имеет сложную неэкспоненциальную форму и характеризуется наличием максимумов (пики когерентности). Из их положения можно оценить средние размеры частиц пористой среды по формуле (2) [4-7], соответствующей условию, когда направление градиента магнитного поля

Таблица 2. Определение средних размеров стеклянных сфер

Распределение частиц, мкм	Диаметр вычисленный по формуле (2) при $m=1$, мкм	Диаметр вычисленный по формуле (2) при $m=2$, мкм
74 – 88	77 ± 10	72 ± 20

Таким образом, для модельных систем методика определения средних размеров частиц периодической пористой среды, предложенная в [3-5], дает вполне удовлетворительный результат.

Частицы природных песчаников, как правило, образуют системы с более сложной геометрией пор, что может затруднить наблюдение эффектов потоковой дифракции. На рис.3 представлены типичные диффузионные затухания, полученные для образцов песчаника с размерами частиц (125-180 мкм, 180-250 мкм и 250-360 мкм) при скорости потока 8 мм/с и времени диффузии 25 мс. Как видно, несмотря на очевидную неидеальность формы песчинок и распределение частиц по размерам, удается получить

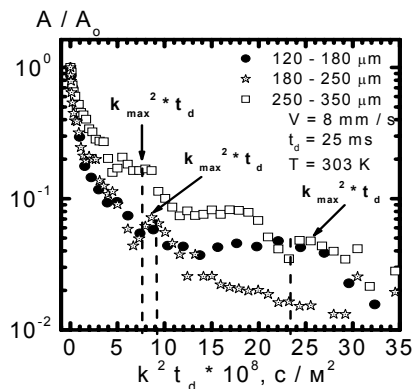


Рис.3. Вид диффузионных затуханий для разных пористых систем, полученных в условии потока. Градиент магнитного поля совпадает с направлением потока.

диффузионные затухания, на котором проявляются некоторые пики когерентности. Однако, рассчитанные эффективные размеры частиц песчаника из положения первого, отчетливо наблюдаемого на экспериментальном ДЗ, максимума по формуле (2) для всех образцов оказались примерно в два раза меньше по сравнению с ожидаемыми значениями.

К возможным причинам, приводящим к искажению дифракционной картины, могут быть отнесены: распределение частиц по размерам, распределение локальных скоростей потока, а также наличие внутренних градиентов магнитного поля. Все эти причины способны привести к эффекту сглаживания пиков когерентности. Можно

допустить, что в максимальной мере это проявилось, например, для первого пика, который в результате стал ненаблюдаем. Тогда, считая, что наблюдаемый в эксперименте (рис.3) крайний слева пик когерентности на самом деле является вторым, получим по (2) ожидаемый результат.

Для уменьшения эффектов, связанных с дисперсией локальных скоростей потока и влиянием внутренних градиентов магнитного поля, в следующем эксперименте средняя локальная скорость потока была уменьшена до 0,6 мм/с, при этом одновременно время диффузии было увеличено до 600 мс. При таких условиях среднеквадратичное смещение молекул флюида только за счет самодиффузии $\langle r^2 \rangle^{0.5} = (6 \times t_d \times D(t_d))^{0.5}$ оказывается порядка 80 мкм, что становится сравнимым с размерами пор для исследованных образцов. В качестве $D(t_d)$ был использован средний коэффициент самодиффузии молекул флюида (вода), который определялся с помощью 13-интервальной [8] импульсной последовательности, позволяющей уменьшить

влияние внутренних градиентов магнитного поля. Важно то, что действие внутренних градиентов при больших временах t_d будет эффективно усредняться за счет самодиффузии.

Дополнительно мы полагаем, что за счет эффекта диффузионного перемешивания должна уменьшиться и дисперсия локальных скоростей потока. Таким образом, при указанных условиях проведения эксперимента (малая скорость потока и большие времена диффузии) можно надеяться на получение более корректных результатов. Как видно из рис.4, диффузионное затухание при указанных условиях демонстрирует возможность наблюдения очень сложной дифракционной картины: на фоне двух “основных” (1 и 2) пиков когерентности, которые можно получить путем сглаживания кривой затухания, имеется некоторая “тонкая структура”, наличие которой может свидетельствовать, например, о существовании в системе целого набора периодичностей. Учитывая сложность расшифровки такой “тонкой структуры” ограничимся только демонстрацией самой возможности ее наблюдения в методе потоковой дифракции при выполнении условия малой скорости потока и больших значениях t_d .

Тем не менее, имеет смысл проанализировать с помощью соотношения (2) информацию, получаемую из положения двух основных пиков когерентности на рис.4. В результате оказалось, что для первого основного пика когерентности оценка среднего размера частиц дает значение 251 ± 20 мкм, что находится в хорошем согласии с реальными размерами частиц. Однако, аналогичный расчет по положению второго

пика дает существенно меньшее (147 ± 25 мкм) значение. То есть теперь, грубо можно говорить о том, что потерянным оказался не первый, а второй пик когерентности. Все

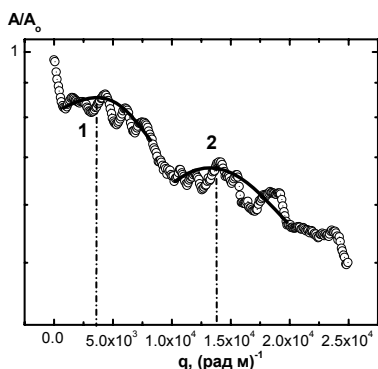


Рис.4. Вид ДЗ для песчаника с распределением частиц по размерам 250-350 мкм при скорости потока 0,6 мм/с. Время диффузии 600 мс. Градиент магнитного поля совпадает с направлением потока.

это наряду с наблюдением “тонкой структуры” дополнительно свидетельствует о сложности регистрируемой на эксперименте дифракционной картины для системы песчаник – вода, а также о существенной ее зависимости от условий (в данном случае скорость потока и время диффузии) проведения эксперимента. По нашему мнению условия малых скоростей потока и больших времен диффузии являются более предпочтительными при исследовании пористых сред методом потоковой дифракции, так как они способны обеспечить получение более качественной и богатой (“тонкая структура”) информации о структуре пористого пространства. В целом, можно сделать заключение о том, что метод потоковой дифракции для исследования структуры пористых сред требует

осторожного применения.

Следующая задача, рассмотренная в третьей главе диссертации, касается проблемы регистрации так называемых [6,7] застойных зон в пористой среде, проявляющихся в режиме фильтрации. Под “застойными” зонами понимаются замкнутые, тупиковые и другой формы области порового пространства, в которых молекулы диффузанта/флюида не вовлечены в общий поток жидкости.

В параграфе 3.3 изложен простейший модельный эксперимент, цель которого - показать принципиальную возможность регистрации застойных зон методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Ключевое условие эксперимента - проведение регистрации диффузионных затуханий в режиме фильтрации (поток жидкости через пористую среду). В этом эксперименте застойные зоны моделировались специальными капиллярами, заполненными флюидом и вставленными в зону образца. В качестве последнего использовалась насыпка песчаника с широким распределением частиц по размерам. Тем самым минимизировалась возможность проявления на диффузионном затухании пиков потоковой дифракции. Таким образом, с помощью капилляров в систему искусственно вводились застойные зоны, в которых вода заведомо не вовлекается в поток. В результате проведения экспериментов при скоростях потока 4, 8, 15 и 17 мм/с, а также при двух значениях времени диффузии t_d (7 и 25 мс) было установлено, что: 1) из анализа формы диффузионных затуханий в принципе удастся определить вклад от застойных зон; 2) найденные из эксперимента относительные доли застойных зон оказались больше ожидаемых из расчета относительной доли жидкости, находящейся в капиллярах. Данный результат может объясняться тем, что кроме воды в капиллярах в самой исследуемой пористой системе существуют реальные “застойные” зоны. Причем доля таких зон для песчаника оказалась неожиданно большой (порядка 30%), что было подтверждено дополнительно экспериментом, проведенным для образца песчаника без капилляров.

В целом, вопрос об определении доли застойных зон в пористой среде в эксперименте с ЯМР с ИГМП, проводимом в условиях фильтрации, не является

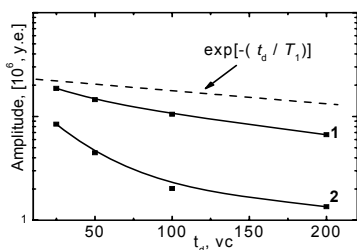


Рис.5. Зависимость первоначальной амплитуды сигнала стимулированного спинового эха от времени диффузии в стационарном режиме (кривая 1) и при скорости потока 13 мм/с (кривая 2). Пунктирная линия проведена по закону $\exp(-t_d / T_1)$.

тривиальным и сводится к вопросу о том, как сложную форму экспериментального ДЗ представить в виде двух, очевидно, также неэкспоненциальных составляющих, относящихся к молекулам жидкости в потоке и в “застойных” зонах? Кроме того, нам необходимо помнить, что на экспериментальные данные оказывают влияние внутренние градиенты магнитного поля. Их влияние наглядно демонстрируется, в частности, на зависимостях начальной амплитуды сигнала спинового эха от времени диффузии (рис.5).

Видно, что зависимость первоначальной амплитуды эха от времени наблюдения

не может быть описана только за счет спин-решеточной релаксации и объясняется [1,2] влиянием внутренних градиентов магнитного поля, приводящих к потере когерентности

резонирующих ядер в неоднородном магнитном поле за счет самодиффузии. Из сравнения первоначальных амплитуд стимулированного спинного эха для случаев $\nu = 0$ и $\nu = 13$ мм/с видно, что в образце с потоком амплитуда эха еще меньше, что связано с дополнительным влиянием внутренних градиентов магнитного поля на амплитуду сигнала эхо в образце с потоком. Таким образом, уже из этих данных по разнице амплитуд сигнала эхо для условий с потоком и без потока можно судить о доле молекул жидкости, участвующих в потоке, так как различие между кривыми 1 и 2 на рис.5 относится к молекулам, участвующим в потоке.

Теперь обратимся непосредственно к анализу форм диффузионных затуханий. Допустим, что в общем виде диффузионное затухание, в режиме фильтрации можно представить как:

$$A(k^2, t_d) = p^0 A^0(k^2, t_d) + p^{\text{поток}} A^{\text{поток}}(k^2, t_d), \quad (3)$$

где p^0 и $p^{\text{поток}}$ – относительные доли вкладов в сигнал стимулированного эха от молекул, не испытывавших и испытывавших влияние потока, соответственно.

Заметим, что первое слагаемое предположительно должно описываться таким же спектром КСД, как и в стационарном ($\nu = 0$) режиме и, следовательно, будет относиться к молекулам, находящимся в застойных зонах. Второе слагаемое описывает поведение молекул, так или иначе, испытывавших влияние потока, которое в свою очередь, с учетом изменения начальной амплитуды сигнала (рис.5), можно представить в виде:

$$A^{\text{поток}}(k^2, t_d) = P^{\text{поток}} A^{\text{поток}}(k^2, t_d) + P^{\text{поток}} \sum p_i^{\text{поток}} \exp(-k^2 t_d D_i^{\text{поток}}). \quad (4)$$

Первое слагаемое в (4) с населенностью $P^{\text{поток}}$ соответствует молекулам, которые явно участвуют в потоке, однако уже не дают вклад в ЯМР-сигнал вследствие дополнительной потери фазовой когерентности во внутренних градиентах магнитного поля. Именно по этой причине происходит дополнительное уменьшение начальной амплитуды сигнала эхо в условиях потока (см. кр. 1 и 2 на рис.5). Второе слагаемое в (4) отражает поведение тех молекул, которые также участвуют в потоке и поэтому имеют повышенные значения КСД, однако еще дают вклад в сигнал ЯМР. Следует допустить также, что в это слагаемое могут давать вклад и те молекулы, которые непосредственно не участвуют в потоке, но испытали его опосредованное влияние. Итак, именно второе слагаемое в (4) представляет наибольший интерес с точки зрения его сравнения с ДЗ для стационарного ($\nu = 0$) режима. Процедура сравнительного анализа наиболее наглядно может быть проведена путем вычитания, соответствующих ДЗ, друг из друга. Так, при вычитании из диффузионного затухания для образца с потоком $A^{\text{поток}}(k^2, t_d)$ кривой $A^0(k^2, t_d)$, полученной для стационарного режима, с некоторым множителем f ($f < 1$) мы должны получить диффузионное затухание $A^{\text{поток}}(k^2, t_d) - f A^0(k^2, t_d)$, которое будет соответствовать второму слагаемому в (4) и будет характеризовать трансляционную подвижность молекул диффузанта, испытывавших, так или иначе, влияние потока. В этом случае множитель f будет отражать относительную долю молекул, для которых спектр КСД совпадает со спектром для стационарного случая. Одним из главных формальных критериев правильности выбора параметра f является требование того, чтобы в полученном диффузионном затухании $A^{\text{поток}}(k^2, t_d) - f A^0(k^2, t_d)$ не

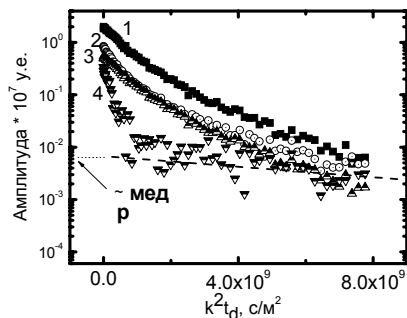


Рис.6. Диффузионные затухания амплитуды стимулированного эха в песчанике при $t_d = 25$ мс. Кривая 1 – в стационарном режиме, кривая 2 – при скорости потока $V = 13$ мм/с, кривая 3 – $A^0(k^2, t_d)$, кривая 4 – $A^{\text{поток}}(k^2, t_d) - fA^0(k^2, t_d)$. Описание процедур получения представленных кривых приведены в тексте.

существовало бы участков с положительным наклоном, что соответствовало бы отрицательным значениям КСД.

На рис.6 приведен пример последовательной обработки экспериментальных результатов, полученных для образца песчаника с распределением частиц по размерам 250 – 350 мкм при времени диффузии 25 мс. Неожиданным оказалось то, что в результирующем диффузионном затухании $A^{\text{поток}}(k^2, t_d) - fA^0(k^2, t_d)$ кроме ожидаемых компонент с повышенными значениями КСД обнаруживается компонента (сплошная линия, проведенная конечному участку спада $A^{\text{поток}}(k^2, t_d) - fA^0(k^2, t_d)$), со значением КСД даже меньшим, чем минимальное наблюдаемое значение в ДЗ $A^0(k^2, t_d)$.

Таким образом, результирующее диффузионное затухание имеет смысл представить еще раз в виде двух слагаемых:

$$\begin{aligned} A^{\text{поток}}(k^2, t_d) - fA^0(k^2, t_d) &= P^{\text{поток}} \sum p_i^{\text{поток}} \exp(-k^2 t_d D_i^{\text{поток}}) = \\ &= \tilde{P}^{\text{поток}} \sum \tilde{p}_j^{\text{поток}} \exp(-k^2 t_d \tilde{D}_j^{\text{поток}}) + \tilde{P}^{\text{мед}} \sum \tilde{p}_k^{\text{мед}} \exp(-k^2 t_d \tilde{D}_k^{\text{мед}}). \end{aligned} \quad (5)$$

Первое слагаемое в формуле (5) характеризует долю ($\tilde{P}^{\text{поток}}$) молекул, которая явно вовлечена в поток и описывается поэтому спектром повышенных за счет потока КСД ($\tilde{D}_j^{\text{поток}}$). Второе слагаемое с населенностью $\tilde{P}^{\text{мед}}$ напротив, описывается спектром КСД ($\tilde{D}_k^{\text{мед}}$), имеющих значения меньшие даже по сравнению с наименьшими КСД, наблюдаемыми при $v = 0$.

Несмотря на малость (не более 1 %) значений $\tilde{P}^{\text{мед}}$ возникает естественный вопрос о том, к каким молекулам следует относить этот вклад? Опираясь на выводы работы [10], в которой были рассмотрены эффекты, приводящие к наблюдению псевдо-ограниченной диффузии, нам удалось показать правомерность отнесения компоненты $\tilde{P}^{\text{мед}}$ к застойным зонам. Уменьшенные значения КСД ($\tilde{D}_k^{\text{мед}}$) возникают по причине того, что при наличии потока возникает дополнительная система “ограничений”, связанная с появлением границ раздела между покоящейся жидкостью и жидкостью в потоке. Таким образом, в целом относительная доля ($p^{\text{заст}}$) “застойных” зон определяется как $p^{\text{заст}} = f + \tilde{P}^{\text{мед}}$.

Теперь обратим внимание еще на одно важное обстоятельство, а именно, на то, что в исследуемом образце для $p^{\text{заст}}$ обнаруживается зависимость от времени диффузии. Из анализа зависимости $p^{\text{заст}}(t_d)$, указывающей на наличие молекулярного обмена между молекулами, вовлеченными в поток и находящимися в “застойных” зонах, можно найти

такую важную характеристику, как среднее время жизни молекул в застойных зонах. Для обсуждаемого образца величина этого времени оказалась равной 70 ± 6 мс, что в свою очередь дает возможность на основании соотношения Эйнштейна сделать оценку пространственных размеров “застойных” зон. Полученное значение ($\approx 20 \pm 3$ мкм) оказалось в 2-3 раза меньше среднего размера (50 мкм) пор образца, что представляется вполне разумным. Поскольку $p^{заст}$ зависит от времени диффузии, то заметим, что истинное ее значение должно вычисляться из экстраполяции $p^{заст}(t_d)$ на нулевое время диффузии.

В четвёртой главе приводятся результаты исследования самодиффузии и поперечной ЯМ релаксации молекул воды и гексана в природных пористых системах на примере кернов GR-201 и NAV-221, одна из главных особенностей которых заключается в проявлении анизотропии проницаемости. В связи с этим проведены исследования трансляционной подвижности молекул диффузанта в зависимости не только от времени диффузии, но и от ориентации образца по отношению к внешнему градиенту магнитного поля. Проведен сравнительный анализ релаксационных характеристик кернов до и после термохимической обработки. По данным ЯМР-релаксации определено наличие остаточного флюида и его влияние на вид спектра времен релаксации.

На рис.7 и 8 приведены диффузионные затухания, полученные для молекул гексана и воды, соответственно, в керне GR-201 для разных времен диффузии. Полученные диффузионные затухания характеризовались неэкспоненциальным видом и удовлетворительно описывались выражением:

$$\frac{A(k^2 t_d)}{A_0} = p_1 \exp(-k^2 D_1 t_d) + p_2 \sum p_{2i} \exp(-k^2 D_{2i} t_d).$$

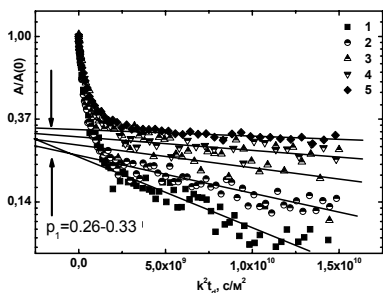


Рис.7. Диффузионные затухания для системы GR-201 – гексан от времен диффузии: (1) - 11 мс (■), (2) - 56 мс (●), (3) - 106 мс (▲), (4) - 306 мс (▼) и (5) 806 мс (◆). Направление градиента магнитного поля совпадает с направлением наибольшей проницаемости пласта.

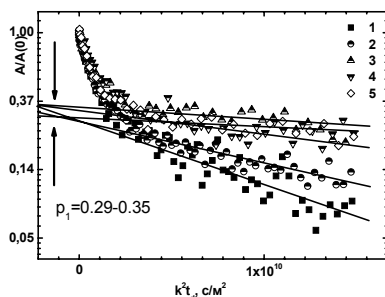


Рис.8. Диффузионные затухания для системы GR-201 – вода от времен диффузии: (1) - 11 мс (■), (2) - 22 мс (●), (3) - 33 мс (▲), (4) - 44 мс (▼) и (5) - 88 мс (◆). Направление градиента магнитного поля совпадает с направлением наибольшей проницаемости пласта.

Компонента с населенностью p_2 , соответствуют молекулам с большими значениями КСД D_{2i} , а компонента с населенностью p_1 относится к молекулам с минимальным наблюдаемым коэффициентом D_1 . Нужно заметить, что значения p_1 не проявляют особой зависимости от времени диффузии, в то время как значения D_1 оказались подчиняющимися режиму полностью ограниченной диффузии: $D_1(t_d) \propto t_d^{-1}$.

Неизменность населенности p_1 от времени диффузии может быть принята как свидетельство отсутствия обмена в системе при условии, что такие факторы как различие во временах релаксации и/или влияние внутренних градиентов магнитного поля не существенны. В том, что для исследуемых систем это действительно так, следует, в частности, из установленного факта независимости вида диффузионных затуханий от значения первого ($\tau = 0,7 \div 2$ мс) интервала в последовательности стимулированного эхо.

Как известно, для случая полностью ограниченной диффузии ($D_1(t_d) \propto t_d^{-1}$) размеры ограничений легко рассчитываются из соотношения Эйнштейна. В результате для системы GR-201 – гексан регистрируемое значение ограничений оказалось равным 11 ± 1 мкм, а для GR-201 – вода - 1.5 ± 0.5 мкм. Столь сильное различие в размерах ограничений, проявляющееся в одной и той же пористой среде только в результате смены диффузанта, является нетривиальным фактом. Можно попытаться оценить размеры ограничений и из анализа зависимости от времени диффузии среднего значения КСД. На рис. 9 и 10 представлены зависимости среднего ($\langle D \rangle$) КСД, определяемого по начальному наклону ДЗ, от времени диффузии t_d для зерна GR-201, насыщенного гексаном и водой, соответственно.

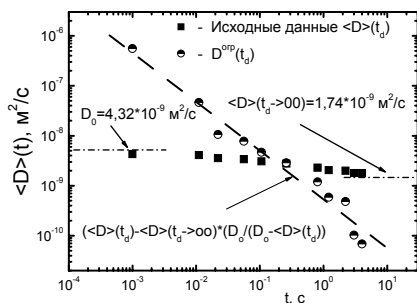


Рис.9. Зависимость среднего КСД от времени диффузии для образца GR-201 - гексан (■), (●) представлены данные по КСД, связанному только с эффектами ограничений.

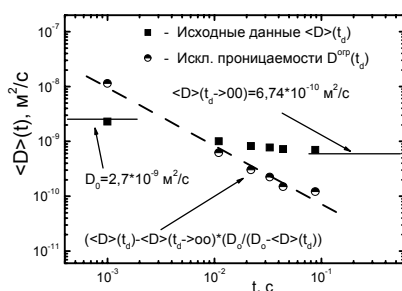


Рис.10. Зависимость среднего КСД от времени диффузии для образца GR-201 - вода (■), (●) представлены данные по КСД, связанному только с эффектами ограничений.

При малых временах диффузии относительная доля частиц, которые в той или иной мере испытали ограничения со стороны пористой среды мала. Поэтому в коротковременной области $\langle D \rangle \approx D_0$. При больших временах диффузии обе зависимости проявляют тенденцию к выходу на платовое значение $\langle D \rangle(t_d \rightarrow \infty)$, которое характеризуется проницаемостью системы. Аддитивность вкладов в КСД эффектов проницаемости и ограниченной диффузии позволяет вычленив КСД ($D_{оп}(t_d)$), связанный только с эффектом ограничений, используя следующее соотношение [10]:

$$D_{оп}(t_d) = (\langle D \rangle(t_d) - \langle D \rangle(t_d \rightarrow \infty)) \frac{D_0}{D_0 - \langle D \rangle(t_d)}.$$

Полученные в результате зависимости $D_{\text{опр}}(t_d)$ представлены также на рис. 9 и 10. Как видно, они удовлетворяют режиму полностью ограниченной диффузии $D_{\text{опр}}(t_d) \propto t_d^{-1}$, что позволяет найти размеры ограничений. Так для системы GR-201 – вода размер ограничений оказался равным 8 ± 2 мкм, а для системы GR-201 – гексан – 55 ± 3 мкм. Итак, вновь для системы с гексаном получено большее значение, чем для системы с водой. Кроме того, полученные из анализа $\langle D \rangle(t_d)$ размеры ограничений оказались существенно больше, чем из анализа $D_1(t_d)$. Этот факт может свидетельствовать только о том, что в спектре наблюдаемых КСД не только компонента с коэффициентом $D_1(t_d)$ характеризуется признаками ограниченной диффузии. Очевидно, что D_{2i} также зависят от t_d , но эта зависимость обусловлена большими значениями размеров ограничений. Таким образом, напрашивается предположение о том, что природа ограничений, обуславливающих доминирующее влияние на зависимости $D_1(t_d)$ и $\langle D \rangle(t_d)$, различна.

В контексте выше изложенного, уместно обратиться к некоторым результатам исследования времен спин-спиновой релаксации (T_2), изложенным в конце настоящей главы. Исследования показали, что в исходных образцах GR-201 (также как и для NAV-221) даже после длительной термообработки ($+160^\circ\text{C}$) и последующего вакуумирования в течение четырех часов при температуре 100°C наблюдается сигнал ЯМР. Более того, оказалось, что только полное механическое разрушение (измельчение) образца с последующим прогреванием и вакуумированием приводит к исчезновению сигнала до уровня шума. Данный факт однозначно свидетельствует о том, что значительная часть остаточного флюида содержится практически в замкнутых порах. Теперь можно попытаться объяснить, почему размеры ограничений, полученных по данным самодиффузии, для одного того же керна, но насыщенного гексаном и водой отличаются почти в 5 раз. По нашему мнению, это возможно, если вода имеет четкую границу раздела фаз с остаточным флюидом, т.е. нерастворима в нем. Тогда результирующий размер ограничений представляет собой совокупность ограничений со стороны стенок пористой среды плюс главное ограничение со стороны межфазной границы раздела остаточная жидкость – вода. Для гексана, наоборот, четкой границы раздела фаз, по-видимому, не существует. Это значит, что остаточная жидкость частично растворима в гексане, что дает возможность отнести ее к углеводородам. Итак, если теперь принять, что компонента с минимальным коэффициентом самодиффузии $D_1(t_d)$ (см. рис. 9 и 10) относится к остаточной (трудно извлекаемой) жидкости, то по данным диффузионных измерений ее оказывается порядка 20-30%. Обычно такую жидкость обозначают как индекс BVI (bound volume index). Интересно, что если воспользоваться рекомендованными для исследования нефтеносных кернов подходами, основанными на использовании данных ЯМ-релаксации, то значения индекса BVI также получаются порядка 30%.

Поскольку исследуемые керны характеризуются анизотропией проницаемости (значения вдоль и поперек пласта различаются на порядок), то представляется интересным провести сравнение данных диффузионных измерений для разных ориентаций керна по отношению к направлению внешнего градиента магнитного поля.

Такие исследования были проведены для системы GR-201 – гексан. Имеет смысл полученные экспериментальные данные сразу проанализировать в рамках наиболее часто используемого в литературе по пористым системам термина S/V (отношение площади поверхности поры к ее объему). Характеристику S/V , как правило, получают из зависимости среднего КСД от времени диффузии, ограничиваясь областью малых времен диффузии, где [11,12] ожидается:

$$\langle D \rangle (t_d) = D_0 \left(1 - \frac{8 \cdot S}{9 \cdot V \sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{D_0 t_d} \right).$$

При применении этого подхода к полученным нами результатам оказалось, что для параллельной (по отношению к градиенту магнитного поля) ориентации пласта $S/V \approx 6.6 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$, в то время как для перпендикулярной $S/V \approx 16 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$. Таким образом, мы вынуждены сразу заметить, что использование термина S/V приводит к парадоксальному выводу: отношение площади поверхности поры к ее объему зависит от ориентации образца! Почему это могло произойти? Дело в том, что в методе ЯМР с ИГМП основной вклад в диффузионное затухание всегда определяется проекцией трансляционных смещений молекул на направление градиента магнитного поля. Из рис. 11 в принципе понятно, что в случае анизотропной геометрии поры размеры ограничений, а, следовательно, и определяющие их участки поверхности поры, действительно зависят от ее ориентации.

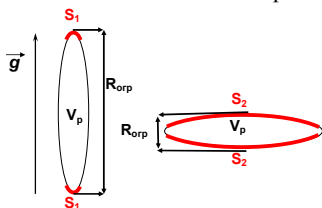


Рис.11. Пример параллельной и перпендикулярной ориентации поры с анизотропией геометрии (эллипсоид) по отношению к направлению \vec{g} .

Поэтому, на наш взгляд, в исследованиях методами ЯМР с градиентом магнитного поля всегда корректнее пользоваться термином размер ограничений, а не S/V . Ясно, что в случае хаотического распределения ориентаций пор по образцу ориентационная зависимость для образца в целом проявляться не должна. Для исследуемого образца керна, как показал эксперимент, зависимость существует, причем, наибольший размер ограничений (~15 мкм) или наименьшее значение S/V фиксируется при условии совпадения направлений градиента магнитного поля с направлением наибольшей проницаемости. Таким образом, на основании представленных результатов можно заключить, что анизотропия характеристик проницаемости кернов коррелирует с установленным фактом анизотропии геометрии самих пор. Причем поры ориентированы преимущественно так, что сторона поры с наибольшим размером лежит в плоскости, перпендикулярной к направлению наибольшей проницаемости. Для этого форму поры грубо можно представить либо в виде сплюсненного эллипсоида, то есть поры плоские, либо в виде вытянутых эллипсоидов. В последнем варианте предполагается, что длинной осью поры ориентированы в плоскости, перпендикулярной к направлению наибольшей проницаемости, но не имеют при этом преимущественной ориентации в плоскости.

В заключение обсуждения главы 4 рассмотрим наиболее важные результаты, касающиеся исследования кернов в режиме фильтрации. Из-за технических сложностей, подобный эксперимент нам удалось провести только для керна GR-201 с гексаном и только для параллельной ориентации (поток жидкости был направлен вдоль направления наибольшей проницаемости). Относительная доля застойных зон, определенная по методике, описанной выше на примере исследования песчаников, оказалась ~ 20 %. Главная особенность полученных результатов состояла в том, что для величины $p^{заст}$ (доля молекул, находящихся в застойных зонах) во всем диапазоне времен диффузии (вплоть до 1200 мс) не удалось обнаружить сколь-нибудь заметной зависимости от времени диффузии. Из этого следует, что, в отличие от ранее изученных насыпных пористых сред, застойные зоны в кернах имеют существенно меньшую степень связанности с порами, через которые осуществляется поток.

В пятой главе на примере модельных пористых систем (насыпки стеклянных сфер и системы стеклянных цилиндров) проведены исследования внутренних градиентов магнитного поля. Предложен новый экспериментальный подход к анализу геометрии частиц, основанный на регистрации зависимостей $\langle G_{int} \rangle(\zeta)$, где $\langle G_{int} \rangle$ – эффективный (средний) внутренний градиент магнитного поля (ВГМП), $\zeta = \langle r^2 \rangle^{1/2} / \langle R \rangle$ – отношение среднеквадратичного смещения молекул к среднему размеру частиц $\langle R \rangle$.

В работах Сонга [1,2] была высказана гипотеза, согласно которой распределения внутренних градиентов (полей) в пористых средах одинаковой геометрии, но разного размеры, подобны. До сих пор, однако, эта гипотеза не была проверена экспериментально. Один из путей ее проверки состоит в том, чтобы для выбранных образцов каким-либо образом экспериментально определить функции распределения градиентов магнитного поля и сравнить их. Причем, функцию распределения градиентов можно попытаться определить по зависимости амплитуды сигнала эхо от значения первого интервала (τ) в последовательности стимулированного эхо. Такие эксперименты были нами проведены на примере образцов, представляющих собой насыпки из стеклянных сфер. Размер сфер варьировался от 150 мкм до 637 мкм (табл.1).

Анализ полученных результатов в принципе позволял сделать вывод о том, что указанная гипотеза верна. Однако, детальный анализ условий эксперимента показал, что из-за эффектов диффузионного усреднения истинную функцию распределения внутренних градиентов магнитного поля можно получить только при условии нулевого времени диффузии (второй интервал в последовательности стимулированного эхо), что невозможно на практике. Более того, по мере уменьшения времени диффузии резко уменьшается динамический диапазон регистрируемых амплитуд эхо так, что фактически при малых временах диффузии можно получить информацию только о среднем значении эффективного внутреннего градиента магнитного поля, а не об их распределении. При больших временах диффузии удастся получить для зависимости амплитуд эхо от τ достаточно большие динамические диапазоны, однако, получаемая информация о функции распределения градиентов внутреннего магнитного поля, очевидно, уже искажена вследствие эффекта диффузионного усреднения. Для того чтобы разрешить возникшее противоречие нами было предложено тестирование функции распределения внутренних градиентов проводить по анализу среднего эффективного значения в зависимости от времени диффузии. При этом мы исходили из

предположения о том, что проявление эффектов диффузионного усреднения осуществляется одинаковым образом в пористых средах одинаковой геометрии при условии одинаковости функций распределения самих градиентов.

Значение среднего внутреннего градиента магнитного поля $\langle G_{\text{int}} \rangle$ для образцов стеклянных сфер, насыщенных гексаном, вычислялось из начального наклона спада стимулированного эха (в отсутствии импульсных градиентов магнитного поля) от значения τ (время между 1-м и 2-м РЧ импульсами) для разных времен диффузии t_d (t_d варьировалось от 7 до 800 мс). В результате была продемонстрирована возможность представления экспериментальных данных о поведении среднего внутреннего градиента магнитного поля в зависимости от безразмерного параметра $\zeta = \langle r^2 \rangle^{1/2} / \langle R \rangle$ в виде единой кривой, которая, на наш взгляд, является действительно хорошим подтверждением гипотезы Сонга.

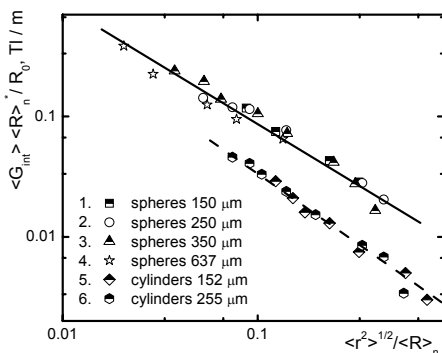


Рис.12. Зависимости среднего ВГМП от среднеквадратичного смещения молекул, нормированного на средний размер частиц для сфер(1-4) и цилиндров(5-6). (—) – степенная зависимость для сфер и (- - -) – степенная зависимость для цилиндров.

Данные, подтверждающие этот вывод, показаны на рис.12. Как видно, для пористых сред, образованных стеклянными сферами разных размеров, экспериментальные значения $\langle G_{\text{int}} \rangle (\zeta)$ удается описать единой универсальной зависимостью, которая в соответствующих координатах аппроксимируется прямой.

Аналогичный результат получен и для системы образцов другой геометрии: цилиндры разных размеров. Интересно, что (см. рис.12) прямые линии, описывающие экспериментальные данные для этих двух систем образцов, не совпали. Из этого следует важный вывод о том, что исследования функции $\langle G_{\text{int}} \rangle (\zeta)$

позволяют получать информацию о геометрии пористого пространства.

Возможность представления зависимостей $\langle G_{\text{int}} \rangle (\zeta)$ для образцов сфер и цилиндров в дважды логарифмических координатах в виде прямых линий говорит о степенном виде функции $\langle G_{\text{int}} \rangle \langle R \rangle_n / R_0 = A \left(\langle r^2 \rangle^{1/2} / \langle R \rangle_n \right)^{-\alpha}$, где множитель A и показатель степени α – эмпирические параметры. Стоит отметить, что при получении функции $\langle G_{\text{int}} \rangle \langle R \rangle_n / R_0$ нами была использована нормировка $\langle R \rangle_n / R_0$ исходя из следующих соображений: известно [1,2], что величина внутреннего градиента магнитного поля максимальна вблизи поверхности сфер и обратно пропорциональна радиусу кривизны поверхности сфер. Для нашей модельной системы радиус кривизны

непосредственно связан с размерами частиц. Следовательно, имеет смысл произвести приведение значений среднего градиента магнитного поля, полученных для сфер разного размера, к данным, соответствующим какому-либо одному размеру сфер R_0 , например к значению $R_0 = \langle R \rangle_1 = 150 \text{ мкм}$. Исходя из вышесказанного, значения коэффициентов нормировки можно легко определить из отношения $(\langle R \rangle_1 / \langle R \rangle_n)$ среднего размера частиц к среднему размеру частиц другого размера (где n – номер образца для сфер и цилиндров в табл.1, соответственно). В итоге, экспериментальные данные, полученные нами (рис. 12) для двух систем образцов (стеклянных сфер и цилиндров) с учетом нормировки на коэффициенты $R_0 / \langle R \rangle_n$, аппроксимируются следующими эмпирическими соотношениями:

$$\begin{aligned} \langle G_{\text{int}} \rangle \langle R \rangle_n / R_0 &= 0,009 \left(\langle r^2 \rangle^{1/2} / \langle R \rangle_n \right)^{-0,98} && \text{– для образцов сфер,} \\ \langle G_{\text{int}} \rangle \langle R \rangle_n / R_0 &= 0,0025 \left(\langle r^2 \rangle^{1/2} / \langle R \rangle_n \right)^{-1,13} && \text{– для образцов цилиндров.} \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, чувствительность зависимостей $\langle G_{\text{int}} \rangle \left(\langle r^2 \rangle^{1/2} / \langle R \rangle_n \right)$ к геометрии пористой среды выражается как в различии показателей степени α в вышеприведенных выражениях, так и в значениях A . Все представленные данные и, следовательно, выражения (6) получены при значении внешнего магнитного поля $H_0 = 0,475 \text{ Т}$. Очень удачно, что и для сфер и для цилиндров в нормировочных коэффициентах были использованы при этом практически одинаковые значения $R_0 = 150 \text{ мкм}$ и $R_0 = 152 \text{ мкм}$.

Мы полагаем, что выражения (6) будут справедливы и могут быть использованы и для других значений внешнего магнитного поля H_0 . Для этого потребуется только учесть то, обстоятельство, что внутренний градиент магнитного поля должен быть пропорционален значению внешнего магнитного поля.

Обобщая полученные результаты можно записать некоторое общее выражение для зависимости среднего внутреннего градиента магнитного поля от величины времени диффузии или, что то же самое, от величины среднеквадратичного смещения молекул:

$$\langle G_{\text{int}} \rangle = \frac{R_0 H \Delta \chi}{\langle R \rangle H_0 \Delta \chi_0} A \left(\langle r^2 \rangle^{1/2} / \langle R \rangle \right)^{-\alpha}, \quad (7)$$

где H – значение напряженности внешнего магнитного поля при котором осуществляются измерения, $\langle R \rangle$ – средний размер (диаметр) частиц, из которых составлена пористая среда; $\Delta \chi$ – разница магнитных восприимчивостей пористой среды и молекул диффузанта; $\Delta \chi_0 = 1,07 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$ в нашем случае разница магнитных восприимчивостей между молекулами гексана и стеклянными образцами при напряженности внешнего поля $H_0 = 0,475 \text{ Т}$. Тогда, при выборе $R_0 = 150 \mu$ и $H_0 = 0,475 \text{ Т}$ коэффициенты A и значения показателя α для частиц сферической формы должны, как мы полагаем, принимать значения 0,009 и 0,98, а для частиц цилиндрической формы – 0,0025 и 1.13, соответственно. В случае другой геометрии пор следует ожидать других значений для указанных параметров.

Основные выводы по диссертации:

1. Методом ЯМР с ИГМП проведены исследования процессов трансляционной подвижности молекул в условиях потока жидкости (режим фильтрации) в модельных пористых системах (с узким и широким распределением частиц по размерам). На основе проведенных экспериментов показано, что исследования потоковой дифракции позволяют получить информацию о размерах частиц пористой среды, но применимы, в основном, для систем с узким распределением по размерам. Установлено, что для повышения информативности дифракционной картины имеет смысл проводить эксперименты при условиях (большие времена диффузии при малых скоростях потока), обеспечивающих возможность усреднения внутренних градиентов магнитного поля и локальной дисперсии скоростей за счет самодиффузии молекул.
2. На примере исследования модельных систем (насыпного песчаника) и природного керна продемонстрирована принципиальная возможность регистрации в пористых средах так называемых “застойных” зон по сравнительному анализу диффузионных затуханий, регистрируемых в режиме фильтрации при разных скоростях потока и временах диффузии. При этом важным является учет зависимости от скорости потока и времени диффузии начальной амплитуды эхо, связанной с влиянием внутренних градиентов магнитного поля. Показано, что регистрация зависимости формы диффузионных затуханий от времени диффузии позволяет исследовать процесс молекулярного обмена между молекулами жидкости, вовлеченными в поток, и молекулами “застойных” зонах, что важно для получения информации о размерах последних и степени их изолированности от областей фильтрации.
3. Методами ЯМР ИГМП и ЯМ-релаксации исследованы природные керны, характеризующиеся анизотропией проницаемости. Анализ данных по исследованию самодиффузии молекул жидкости в кернах позволяет утверждать, что пористая структура в этих образцах представлена либо удлиненными порами, ориентированными длинной осью в плоскости, перпендикулярной направлению наименьшей проницаемости, и не имеющими при этом преимущественной ориентации внутри плоскости, либо сами поры являются плоскими (сплюснутый эллипс). На основании полученных данных высказано предположение, что одной из причин анизотропии фильтрационных свойств исследуемых объектов является наличие анизотропии в геометрии пор и их ориентации.
4. Исследования диффузионных затуханий в кернах в режиме фильтрации (поток жидкости был организован только вдоль направления наибольшей проницаемости) показали, что порядка 20% введенной жидкости находится в застойных зонах. При этом процессы молекулярного обмена между молекулами жидкости в застойных зонах и молекулами, вовлеченными в поток, зарегистрировать не удалось во всем диапазоне используемых времен диффузии. Это свидетельствует, о существенно большей степени изолированности застойных зон в кернах от зон фильтрации по сравнению с насыпными пористыми средами.
5. На основе детального анализа диффузионных и релаксационных данных, полученных для исследованных кернов, показано, что в исходном состоянии они характеризуются наличием остаточного флюида, который удается извлечь только в результате полного разрушения пористой структуры образца. Из сравнительного

анализа данных, полученных методом ЯМР ИГМП для исходных образцов кернов, насыщенных дополнительно двумя разными диффузантами - водой и гексаном сделан вывод о том, что молекулы остаточного флюида способны растворяться в гексане, но не растворяются в воде, что позволяет отнести их к углеводородам.

6. На примере исследования модельных пористых систем, состоящих из цилиндрических и сферических частиц, впервые экспериментально подтверждена гипотеза Сонга о подобии профилей внутреннего магнитного поля в пористых средах с одинаковой геометрией, но с разным размером частиц. При этом коэффициентом подобия является отношение размеров частиц пористой среды или размеров пор. Показано, что сравнение профилей магнитного поля (или внутреннего градиента) в пористых средах целесообразно проводить не путем регистрации непосредственного распределения этих полей, а по зависимости эффективного внутреннего градиента магнитного поля от времени диффузии, то есть по анализу зависимости от времени диффузии эффекта усреднения внутренних магнитных полей за счет трансляционной подвижности молекул.

7. Предложено общее выражение для зависимости эффективного внутреннего градиента магнитного поля от отношения величины среднеквадратичного смещения молекул к размеру пор. На примере исследованных образцов показано, что значения численного коэффициента и показателя степени в этом выражении чувствительны к геометрии частиц пористой среды.

Список цитируемой литературы:

- [1]. Song Y.-Q. Using internal magnetic fields to obtain the pore size distributions of porous media / Y.-Q. Song // *Concepts in Magnetic Resonance*. – 2003. - V.18A. – №2. – P. 97.
- [2]. Song Y.-Q. Determining pore sizes using an internal magnetic field / Y.-Q. Song // *J. Magn. Reson.* - 2000. – V.143. – P. 397-401.
- [3]. Маклаков А.И. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров / А.И. Маклаков, В.Д. Скирда, Н.Ф. Фаткуллин // Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987. – 224 с.
- [4]. Seymour J.D. "Flow-Diffraction" Structural Characterization and Measurement of Hydrodynamic Dispersion in Porous Media by PGSE NMR / J.D. Seymour, P.T. Callaghan // *J. Magn. Reson.* - 1996. - V.122(A). – P. 90-93.
- [5]. Seymour J.D. Generalized approach to NMR analysis of flow and dispersion in porous media / J.D. Seymour, P.T. Callaghan // *AIChE J.* – 1997. – V.43. – P. 2096-2111.
- [6]. Callaghan P.T. Spatial coherence phenomena arising from translational motion in gradient spin echo experiments / P.T. Callaghan, S.L. Codd, J.D. Seymour // *Concepts Magn. Reson.* – 1999. – V.11. – P. 181-202.
- [7]. Coy A. Pulsed Gradient Spin-Echo NMR «Diffusive Diffraction» Experiments on Water Surrounding Close-Packed Polymer Spheres / A. Coy, P.T. Callaghan // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1994. – V.168. – P. 373.
- [8]. Hurlimann M.D. Effective gradients in porous media due to susceptibility differences / M.D. Hurlimann // *Journal of Magnetic Resonance*. – 1998. – V.131. – P. 232.
- [9]. Кортунов П.В. Псевдоограниченная самодиффузия молекул в бипористых структурах. Исследования методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного

- поля / П.В. Кортунов, В.Д. Скирда // Коллоидный журнал. - 2005. – Т.67. – Р. 633-640.
- [10]. Валиуллин Р.Р. Некоторые особенности самодиффузии низкомолекулярных жидкостей в пористых средах: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Казань, 1996.
- [11]. Hurlimann M.D. Restricted diffusion in sedimentary rocks. Determination of surface-area-to-volume ratio and surface relaxivity / M.D. Hurlimann, K.G. Helmer, L.L. Latour and C.H. Sotak // J. Magn. Res. - 1994. – V. 111(A). – Р. 169.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Архипов Р.В. Влияние потока жидкости в пористой среде (песок) на форму диффузионного затухания и средний коэффициент диффузии / Р.В. Архипов, В.Д. Скирда // «Структура и динамика молекулярных систем», Сборник статей. Выпуск V, Ч.3 – 1998. - Йошкар-Ола – Казань – Москва 1998. - С. 33-38.
2. Архипов Р.В. Изучение трансляционной подвижности воды в песчанике в условиях потока методом ЯМР с ИГМП / Р.В. Архипов, В.Д. Скирда // IV Научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов республики Татарстан. Тезисы докладов. - 11-12 декабря 2001. – Казань. - С.23
3. Архипов Р.В. Определение средних размеров частиц песчаника методом “дифракционной” ЯМР – диффузометрии при наличии потока диффузанта / Р.В. Архипов, А.И. Сагидуллин // «Структура и динамика молекулярных систем», Сборник статей. Выпуск X, Ч.3 – 2003. - Казань 2003. - С. 93-96.
4. Архипов Р.В. Определение средних размеров частиц песчаника методом дифракционной ЯМР – диффузометрии при наличии потока / Р.В. Архипов, А.И. Сагидуллин, В.Д. Скирда // «Структура и динамика молекулярных систем, Сборник тезисов. Выпуск X – 30 июня – 5 июля 2003. - Казань 2003. - С. 25.
5. Архипов Р.В. Определение доли замкнутых и тупиковых пор в песчанике / Р.В. Архипов, А.И. Сагидуллин, В.Д. Скирда // «Структура и динамика молекулярных систем, Сборник тезисов. Выпуск X – 30 июня – 5 июля 2003. - Казань. - С. 26.
6. Архипов Р.В. К вопросу об определении доли «застойных» зон в песчанике в условиях фильтрации / Р.В. Архипов, А.И. Сагидуллин // «Структура и динамика молекулярных систем», Сборник статей. Выпуск X, Ч.3 – 2003. – Казань 2003. - С. 97-100.
7. Архипов Р.В. Изучение свойств «застойных» зон в песчанике методом ЯМР-диффузометрии / Р.В. Архипов, А.И. Сагидуллин // «Структура и динамика молекулярных систем», Сборник статей. Выпуск X, Ч.3 – 2003.- Казань 2003. - С. 101-104.
8. Романова Е.Е. Универсальность распределения внутренних градиентов магнитного поля в пористых средах с одинаковой геометрией / Р.В. Архипов, А.И. Сагидуллин, В.Д. Скирда // Юбилейная научная конференция физического факультета, Сборник тезисов. – 10 ноября 2004. – Казань 2004. - С.81.
9. Романова Е.Е. Методика получения информации о геометрии частиц пористой среды из данных о внутренних градиентах магнитного поля / Е.Е. Романова, Р.В. Архипов, А.И. Сагидуллин // «Структура и динамика молекулярных систем», Сборник тезисов. Выпуск XII – 27 июня – 2 июля 2005. - Йошкар-Ола-Уфа-Казань-Москва 2005. - С. 176.

10. Archipov R.V. Internal Magnetic Field Gradients as Information Source About Porous Media Characteristics / R.V. Archipov, E.E. Romanova, A.I. Sagidullin, V.D. Skirda // Journal of Applied Magnetic Resonance – 2005 - V.29. - №3. – P. 481-495.
11. Skirda V.D. Pulsed Field Gradient NMR Study of the Translation Mobility in Porous Media: Restricted Diffusion, Internal Magnetic Fields, Flows and Molecular Exchange / A.R. Mutina, R.V. Archipov // Ученые записки Казанского Государственного Университета. Физико-математические науки – 2005.- Казань 2005. – Т.2. - №2. - P. 68-80.
12. Archipov R.V. Use of information about effective internal gradients of magnetic field for determining geometry of particles of porous media / R.V. Archipov, E.E. Romanova, A.I. Sagidullin // International Symposium and Summer School in Saint Petersburg. Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter. 2nd Meeting “NMR in Life Sciences”. Book of Abstracts. - 15 July 2005. - Saint Petersburg, Petrodvorets 2005. - P. 62.
13. Skirda V.D. Restricted Diffusion And Molecular Exchange Processes in Porous Media as Studied by Pulsed Field Gradient NMR / V.D. Skirda, A.V. Filippov, A.I. Sagidullin, A.R. Mutina, R.V. Archipov, G.G. Pimenov // NATO Series Science. Fluid Transport in Nanoporous Materials. – 2006. – P. 255 - 278.
14. Васильев Г.И. Приложения метода ЯМР. Измерения скоростей потока / Г.И. Васильев, Р.В. Архипов, В.Д. Скирда // “Наука – фундамент решения проблем технологического развития России”, Сборник статей. Казань 2006. – С. 53 – 94.
15. Архипов Р.В. Оценка пространственных размеров застойных зон в системе песчаник/вода по результатам ЯМР-диффузометрии / Р.В. Архипов, А.И. Сагидуллин, В.Д. Скирда // Журнал Георесурсы. - 2007. (находится в печати).

Автор выражает искреннюю благодарность:

- научному руководителю, заведующему кафедрой молекулярной физики КГУ, проф. Скирде Владимиру Дмитриевичу за продуктивные дискуссии и обсуждение результатов исследований, за помощь, поддержку и внимание, оказанные во время подготовки материалов и написания диссертации;
- Сагидуллину А.И., Васиной Е.Н. Пименову Г.Г. за консультации, дискуссии, помощь в подготовке материалов диссертации; коллективу Кафедры молекулярной физики КГУ за искреннюю поддержку и помощь во время подготовки материалов диссертации;
- Международной ассоциации ИНТАС (проект INTAS *Young Scientist Fellowship* YSF – 2001/2-176, 2001-2002 г.г.); фирме “Schlumberger” (проект RPO-1331), Американскому фонду гражданских исследований и разработок CRDF и Научно-образовательному центру при КГУ «Материалы и технологии XXI в.» (проект BRHE REC-007); Российскому фонду фундаментальных исследований (проекты РФФИ 00-03-33071a и 07-03-01004-a), Министерству образования и науки РФ, Федеральному агентству по образованию, Фонду поддержки научных ведущих школ при президенте РФ (проекты ПВНШ-108), РЦКП КГУ и др. за финансовую поддержку, оказанную на разных этапах работы над диссертацией.

